

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-241165

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C23C 14/56  
C23C 16/40  
C23C 16/42  
C23C 16/50  
C23C 16/54  
// C08J 7/00

(21)Application number : 10-045393

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1998

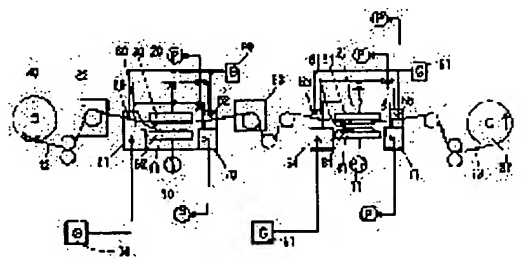
(72)Inventor : YUASA MOTOKAZU  
BESSHO TOMOYUKI  
HINO MAMORU

## (54) PRODUCTION OF SURFACE-TREATED ARTICLE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a laminated body capable of continuously film-forming on one side of a base material under the pressure in the vicinity of the atmospheric pressure and excellent in the uniformity of film thickness and film quality and moreover to provide a method for producing a surface-treated article excellent in adhesion between a thin film, a base material or the like.

SOLUTION: Gases 90 and 91 for treating are introduced into the spaces of counter electrodes 30/40 and 31/41 in which at least either counter face is set with solid dielectrics 60 to 62 to regulate the pressure to the one in the vicinity of the atmospheric pressure, and the electric fields made into pulse in which the voltage rise time is regulated to  $\leq 100 \mu\text{s}$ , and the electric field strength is regulated to 1 to 100 kV/cm are applied to the spaces between the counter electrodes 30/40 and 31/41 to generate discharge plasma, and moreover, between the counter electrodes 30/40 and 31/41, a substrate 12 is continuously passed through so as to be adhered to either counter face 30 or 31. The



substrate or the face laminated with at least one kind of thin film is previously subjected to plasma treatment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241165

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 14/56

識別記号

F I  
C 23 C 14/56A  
F

16/40

16/40

18/42

18/42

16/50

16/50

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-45393

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 別所 知之

京都市南区上島羽上瀬子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 日野 守

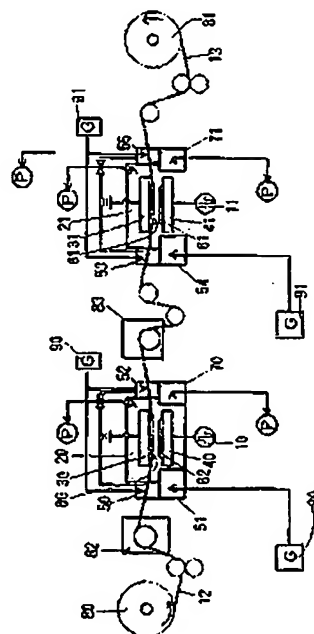
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 表面処理品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力の下で、基材の片面に連続的に製膜でき、且つ、膜厚及び膜質の均一性に優れた積層体の製造方法を提供する。また、薄膜と基材等との密着性に優れた表面処理品の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体60～63が設置された対向電極30/40、31/41間に処理用ガス90、91を導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極30/40、31/41間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1～100kV/cmのバルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極対向電極30/40、31/41間に、基材12を連続して、且つ、何れか一方の対向面30、31に密着させて通過させる。基材又は少なくとも1種の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理する。



(2)

特開平11-241165

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間に電圧立ち上がり時間が100 $\mu$ s以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に、基材を連続して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過させることを特徴とする表面処理品の製造方法。

【請求項2】 複数組隣接された対向電極間に、基材を連続して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過させることを特徴とする請求項1記載の表面処理品の製造方法。

【請求項3】 パルス化された電界に於いて、周波数が0.5～100kHz、パルス継続時間が1～1000 $\mu$ sとなされていることを特徴とする請求項1又は2に記載の表面処理品の製造方法。

【請求項4】 対向電極のいずれか1組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むことを特徴とする請求項1～3何れかに記載の表面処理品の製造方法。

【請求項5】 基材又は少なくとも1種の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理することを特徴とする請求項1～4何れかに記載の表面処理品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は表面処理品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック、金属、紙、繊維などからなる基材は、家庭用、工業用材料として広く利用されているが、その表面に電気特性、光学特性、機械特性などの特定の機能が付与されれば、その用途が更に拡大され、又、大きな付加価値を有するようになる。

【0003】 上記のような基材の表面に特定の機能を付与した薄膜を積層してなる表面処理品を製造する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法、イオンプレーティング法、減圧下でのグロー放電を利用したプラズマCVD法などが知られている。しかし、これらの方法は、いずれも真空系で行われ、真空チャンバー、大型真空ポンプなど大がかりな設備が必要であり、製造には各極の限界がある。

【0004】 長尺基材の表面に薄膜を真空系で形成するには、製造にバッチ方式と連続方式の2種類がある。バッチ方式に於いては、薄膜形成が減圧・閉鎖系で行われ、基材を長尺に巻いたロールを真空チャンバーに入れ、この中でロールから基材を巻き出しながら表面に薄膜が成膜される。この方式では、原料の搬入や製品の搬出ごとに、真空の解除と形成を繰り返さなくてはならず、設備の大きさにより、基材ロールの直径、薄膜原料

などの容量に限界があるので、生産効率も悪くなる。

【0005】 連続方式に於いては、減圧状態を得るために差動排気方式を用い、大気圧から減圧下へ徐々に排気を行って、薄膜の成膜に必要な真空度を連続的に保持した空間中で薄膜が形成される。この方式は、ロール基材の搬入や原料補充は容易であるが、薄膜形成装置内への空気の流入以上に排気を行って真空度を保持する必要があるため、大容量の真空ポンプが必要となり、設備の巨大化は避けられない。

【0006】 又、一つの基材に複数の機能を付与したり、より高度な機能を添加する場合は、複数種の薄膜を積層する試みがなされている。しかし、工業的に多層膜を形成する場合は、バッチ方式では、真空の形成・薄膜の成膜・真空の解除のサイクルを、層の種類毎に、繰り返さなくてはならないため、極めて非能率的で、現実的でない。又、連続方式では、単層でも大規模な設備が必要であり、多層膜形成のプロセスの導入は困難である。更に、連続方式は、設備投資上、少量多種の対応が困難であり、基材に特定機能を個々に付加する用途への対応などは極めて困難であった。

【0007】 上述のような表面処理品を製造する方法は、種々の提案がなされ、例えば、特開平2-181701号公報、(特表平3-518202)号公報には、真空蒸着法に於いて、電子銃の入射角度や蒸着ロールと蒸着源との角度を制御して、基材の表面に積層膜を形成する方法が提案されているが、差動排気方式を用いた連続方式に変わりはなく、実施するには設備投資が過大となり過ぎるので、極めて非能率的であることを承知しながら、バッチ方式を採用せざるを得なかった。

【0008】 さらに、反射防止の向上のため、基材の片面のみに薄膜を形成する場合に於いては、膜質を均一にするために、蒸着源と基材の位置を極めて厳密に設計制御する必要があり、さらに蒸発物が基材の裏面に回り込むことを防ぐため、基材の保護を行ったり、邪魔板を設けたりするなど、設備が大型化していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の課題を解決し、その第1の目的は、大気圧近傍の圧力の下で、基材の片面に連続的に製膜でき、且つ、膜厚及び膜質の均一性に優れた表面処理品の製造方法を提供することにある。その第2の目的は、薄膜と基材等との密着性に優れた表面処理品の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の表面処理品の製造方法(以下、「本発明」という)は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間に電圧立ち上がり時間が100 $\mu$ s以下、電界強度が1～100kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるととも

(3)

特開平11-241165

3

に、前記対向電極間に、基板を連結して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過させるものである。

【0011】本発明に於いて、大気圧近傍の圧力下とは、13.3～106.4 kPaの圧力下を意味し、圧力調整が容易で、装置が簡便になる93.1～103.74 kPaの範囲が好ましい。

【0012】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は、安定したプラズマ放電状態が保持されずに、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られている。しかし、パルス化された電界を印加すると、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現し、安定して放電プラズマを発生させることができる。

【0013】本発明に於ける特定のパルス化された電界を印加する方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わず放電プラズマを発生させることが可能である。従来より、放電プラズマを利用する処理は、公知の低圧条件下でも、特定のガス雰囲気下でも、外気から遮断された密閉容器内で行うことが必須であったが、本発明によれば、開放系でも、気体の自由な損失を防ぐ程度の低気密系でも実施でき、且つ、高密度のプラズマ状態を実現できる。

【0014】本発明に於いて、電界強度が1～100 kV/cmで、立ち上がり時間が100 μs以下という、急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起する。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、即ち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際には既に電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対して、立ち上がり時間が100 μs以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一斉にエネルギーを与えることに相当し、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多くなり、プラズマ密度が高くなることになる。

【0015】放電プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。

【0016】電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、双曲面向型、同軸円筒型構造等が挙げられる。電極端部が鋭敏であると、端部でアーク放電が発生する虞があるた

4

め、端部はテーパ加工してあることが好ましい。

【0017】固体誘電体としては、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。

【0018】固体誘電体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0019】固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.05～4 mmであることが好ましい。厚過ぎると、放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄過ぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0020】又、固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同）であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化物からなる膜等を挙げることができる。更に、高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は、特に限定されるものではないが、現実の材料では18、500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタン5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物薄膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物薄膜からなり、その薄膜の厚みが10～1000 μmであるものを用いることが好ましい。

【0021】電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1～50 mmであることが好ましい。1 mm未満では、電極間の距離が小さ過ぎて、基材などを通過させることが難しく、50 mmを超えると、均一なグロー放電プラズマを発生させることが困難となる。

【0022】本発明に於いては、上記電極間に印加される電界がパルス化されたものであり、電圧立ち上がり時間が100 μs以下、電界強度が1～100 kV/cmとなされている。

【0023】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0024】本発明に於けるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行

(4)

特開平11-241165

5

6

われる。パルスの立ち上がり時間が100 $\mu$ sを超えると、放電状態がアークに移行し易く不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。又、立ち上がり時間は早い方がよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、且つ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。立ち上がり時間は、50ns $\sim$ 5 $\mu$ sがより好ましい。尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間

を意味する。  
【0025】又、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100 $\mu$ s以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できる。

【0026】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。

【0027】上記放電は電圧の印加によって行われる。電圧の大きさは適宜決められるが、本発明に於いては、電極間の電界強度が1 $\sim$ 100kV/cmとなる範囲にする。1kV/cm未満であると処理に時間がかかり過ぎ、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生し易くなる。なお、上記電界強度は実効電圧ではなく、電極間に印加された電圧のピークピークの値を電極間距離で除したものをいう。又、パルス電圧の印加に於いて、直流を重畳してもよい。

【0028】このようなパルス電圧の印加に使用される電源としては、例えば、特願平9-186314号に記載のものが使用される。

【0029】上記の方法により得られる放電に於いて、対向電極間の放電電流密度は、0.2 $\sim$ 300mA/cm<sup>2</sup>となされていることが好ましい。

【0030】上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間に於ける電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値を言い、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピークピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0031】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、表面処理品の製造を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流密度を前記した0.2 $\sim$ 300mA/cm<sup>2</sup>の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な表面処理品の製造結果を得ることができる。

【0032】本発明に使用される基材としては、例え

ば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、特に限定されるものではないが、連続して処理を行うので、板状、フィルム状、パイプ状など長尺型の基材に適している。

【0033】本発明に於いて、後述する金属元素含有ガスのみでなく、放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスと呼ぶ）の選択により任意の薄膜の積層が可能である。

【0034】処理用ガスとしては、フッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることができる。

【0035】フッ素元素含有化合物としては、6フッ化プロピレン(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、8フッ化シクロブタン(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)等のフッ素-炭素化合物が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いる。

【0036】各組毎の対向電極間に導入する処理用ガスは、公知の方法で導入でき、例えばスリットやノズル状のガス供給器によって処理用ガスを吹き出す方法、基材処理面に対向する電極に所望の方向に処理用ガスを供給する孔を設けてこれを吹き出す方法、ポンプ、ブローア、送風機を用いて電極間に供給・循環する方法等が挙げられる。

【0037】又、分子内に親水性基と重台性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重台膜を堆積させることもできる。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重台膜を堆積が可能である。

【0038】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用できる。

【0039】本発明に於いて請求項2に記載したように、複数組隣接されて設けられた対向電極間に、基材を連続して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過

(5)

特開平11-241165

7

8

させることにより、各組毎に同種又は異種の薄膜が順次連続的に堆積させて、表面処理品を製造することができる。

【0040】この場合、対向電極が複数組隣接して配置され、該対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置されている装置に於いて行われる。従って、本発明の各小単位の放電プラズマ処理装置は、上記条件を満足すれば、全ての対向電極の固体誘電体の配置が同一である必要はない。

【0041】この場合、各組の対向電極が収納されている領域は、それぞれ独立した小単位の放電プラズマ処理装置を構成し、該装置に処理用ガスが大気圧近傍の圧力となるように供給され、基材は公知の方法により、対向電極間の空間を連続的に走行させられ、順次、次の小単位の放電プラズマ処理装置に導入される。

【0042】本発明に於いて請求項3に記載したように、パルス化された電界は、周波数が0.5~100kHz、パルス継続時間が1~1000 $\mu$ sとなされているのが好ましい。

【0043】パルス電界の周波数は、0.5kHz未満であると、プラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生し易くなる。より好ましくは、1kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0044】又、上記パルス電界に於けるパルス継続時間は、1 $\mu$ s未満であると放電が不安定なものとなり、1000 $\mu$ sを超えると、アーク放電に移行し易くなる。より好ましくは、3 $\mu$ s~200 $\mu$ sである。ここで、一つのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界に於ける、パルスが連続する時間をいう。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間をいう。

【0045】更に、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1 $\mu$ s継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0046】本発明に於いて請求項4に記載したように、複数組の対向電極のいずれか1組以上に導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むものが好ましい。

【0047】このような金属元素含有ガスを含む雰囲気は放電状態が安定し難く、本発明のパルス化された電界を用いる方法によらないと処理を行うことができない。上記金属としては、例えば、Al、As、Au、B、Bi、Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、Hf、In、Ir、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Po、Pt、Rh、

Se、Si、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Y、Zn、Zr等の金属が挙げられ、該金属を含有するガスとしては、金属有機化合物、金属-ハロゲン化合物、金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコキシド等の処理用ガスが挙げられる。

【0048】具体的には、金属がSiである場合を例にとって説明すると、テトラメチルシラン[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]、ジメチルシラン[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]、テトラエチルシラン[Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]等の有機金属化合物；4フッ化珪素(SiF<sub>4</sub>)、4塩化珪素(SiCl<sub>4</sub>)、2塩化珪素(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)等の金属ハロゲン化合物；モノシラン(SiH<sub>4</sub>)、ジシラン(Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、トリシラン(Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)等の金属水素化合物；テトラメトキシシラン[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]、テトラエトキシシラン[Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]等の金属アルコキシド等が挙げられ、必要に応じて、他の金属を含めこれらの少なくとも1種が使用できる。上記の金属含有ガスに於いて、安全性を考慮して、金属アルコキシドや金属ハロゲン化合物などの高温、大気中で発火、爆発など危険性がないものが好ましく、腐食性、有害ガスの発生点から、金属アルコキシドが好適に使用される。

【0049】上記の金属含有ガスが気体であれば、放電空間にそのまま導入することができるが、液体、固体状であれば、気化装置を経て放電空間に導入すればよい。

【0050】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独の雰囲気よりも、希釈ガスで薄められた雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が使用される。又、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は1~10体積%であることが好ましい。

【0051】尚、上述したように、雰囲気ガス(処理用ガス)としては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。しかし、アルゴン又は窒素が、入手が容易で、安価である点で好適である。

【0052】本発明に於いて請求項5に記載したように、基材又は少なくとも1種の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理するもの、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上に好ましい。

【0053】予めプラズマ処理する際の雰囲気は上記基材及び薄膜を著しく劣化させるものでなければ特に限定されないが、経済性及び安全性の観点から、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が使用される。

【0054】予めプラズマ処理する際の印加電圧は、低すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、高すぎると放電がアーク化するため、プロセス

(5)

特開平11-241165

9

10

が安定しないので、アルゴン雰囲気では1~2kVが好ましく、さらに好ましくは1.2~1.7kVであり、窒素雰囲気では6~11kVが好ましく、さらに好ましくは7~8.5kVである。

【0055】また、プラズマ処理する際の周波数は、低すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、高すぎるとプラズマ密度が高くなり、基材又は薄膜が平滑に削られるため、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なくなるので、アルゴン雰囲気、又は、窒素雰囲気では1~8kHzが好ましく、さらに好ましくは2~4kHzである。

【0056】さらに、プラズマ処理に必要な時間は、短すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、長すぎると、基材又は薄膜が平滑に削られるため、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なくなるので、アルゴン雰囲気、又は、窒素雰囲気では5~20secが好ましい。

【0057】(作用)本発明の表面処理品の製造方法は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間に電圧立ち上がり時間が100μs以下、電界強度が1~100kV/cmのパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に、基材を連続して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過させるものであるから、処理用ガスが対向電極間に導入されて、大気圧近傍の圧力となされた状態で、パルス化された電界を印加して、安定化した高密度プラズマを発生させると同時に、対向電極に所定のパルス電界が印加されることにより、前記処理用ガスに依存した放電プラズマが発生し、この放電プラズマ中を通過する基材に薄膜が形成される。

【0058】ここで、対向電極の間に基材を連続して、且つ、何れか一方の対向面に密着させて通過させることにより、基材がばたつくことなく電極間を走行し、何れか一方の対向面に密着させて通過させることにより、基材の片面のみに薄膜が形成される。さらに各々の対向電極間に存在させるガスの種類を変えた複数組の対向電極を連続して通過させることにより、ガスの種類に対応した各種の特性をもつ複数の薄膜を、同時に高速で連続的に積層させることができる。又、常圧で処理を行うことができるので、装置内は大気圧近傍の圧力下で処理が行われる。基材の導入口、排出口は、気体の漏れを許容しうる程度の緻密状態にシールされていれば良く、真空系で行う処理のような大がかりな排気装置は必要としない。従って、基材の供給、基材の変更、ガス組成の変更が自由にでき、各種の表面処理品の製造を経済的に行うことができる。

【0059】さらに、基材又は少なくとも1種の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理することにより、基材

又は薄膜の表面がエッチングされ、アンカー効果により、新たに形成される薄膜との密着性が向上する。

【0060】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ詳しく説明する。図3は本発明の表面処理品の製造方法に使用される装置の一例を示す模式図である。図3に示される様に、本発明に使用される装置は、主として、高電圧パルス電源部10、11、放電プラズマ処理装置20、21、巻出口ロール80、及び引取ロール81から構成され、各放電プラズマ処理装置20、21は、それぞれ、平行平板型の対向電極(上部電極30、31、下部電極40、41)、処理用ガス供給部50、51、52、53、54、55、固体誘電体60、61、62、63、処理用ガス排出部70、71から構成されている。

【0061】又、固体誘電体は60、61が上部電極30、31に、62、63が下部電極40、41に装着されている。

【0062】各種の処理用ガス90、91は、隣接した放電プラズマ処理装置20、21の対向電極(即ち、30/40、31/41)間毎に大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて、任意の種類が選択されて導入され、各電極に上述の条件によるパルス化された電界が印加されて、処理用ガスの種類に応じた放電プラズマが発生させられ、これに上部電極30、31の固体誘電体60、61に密着させられた基材12が密着させられて、各種の薄膜が基材12の下面に堆積され、表面処理品13が形成される。各放電プラズマ処理装置20、21に導入される処理用ガス90、91の種類は、目的により異なり、同種であっても、異種であっても構わない。

【0063】各放電プラズマ処理装置20、21には、隣接して加熱・冷却装置82、83が設けられ、基材12を所望の温度にできるようにしている。無論、放電プラズマ処理装置20、21に加熱・冷却機構を組み込み、温度制御可能としても構わない。

【0064】放電プラズマ処理装置20、21は図示しないシール機構によりシールされており、真空ポンプPにより放電プラズマ処理装置20、21内を略真空状態に減圧状態にした後処理用ガス90、91を供給する。

【0065】処理用ガス供給部50~55から供給され、対向電極(即ち、30/40、31/41)間中に存在するガスは基材12上で層流を形成し、その流速が基材の処理幅にわたってほぼ均一である必要がある。

【0066】図4は処理用ガス供給部50~55の一例を示し、(A)はその断面図、(B)はそのA-A断面図である。

【0067】直方形状の処理用ガス供給部50の長手方向の一端部に、ガス供給管Gが接続されるガス導入口56が設けられるとともに、長手方向に2つの室が設けられ、第1室57にはガス導入方向に対向するように第1



(7)

特開平11-241165

11

室57の対角線上に斜板14を設けられることにより、ガス導入口56から遠ざかる程狭くなる区画を形成し、ガス導入口56から導入された反応ガスを乱流化し、その区画内での密度を略均一化させてその流速を略一様なものとすると同時に、その方向を偏向させた後、第1室57の縁部近傍に設けた一様な多数の小孔群15からガスを整流して吹き出す構造を有している。

【0068】その小孔群15から出たガスが導入される第2室58を設けられ、その第2室58内には、一端に一様な隙間23を有する仕切り板24を配置するとともに、縁部近傍に一様な幅のスリット25を形成して、第1室57の小孔群15から出たガスが仕切り板24を回り込んでスリット25から層流となって放電空間に吹き出すように構成されている。これにより、小孔群15から出たガスの流れが平均化される。

【0069】図5は本発明の表面処理品の製造方法に使用される装置の別の例を示す模式図である。図5に示される様に、本発明に使用される装置は、主として、高電圧パルス電源部110、111、放電プラズマ処理装置120、121、巻出ロール180、及び引取ロール181から構成され、各放電プラズマ処理装置120、121は、それぞれ、同軸円筒型の対向電極（上部電極130、131、下部電極140、141）、処理用ガス供給部150、151、シール機構152、153、154、155、固体誘電体160、161、処理用ガス排出部170、171から構成されている。

【0070】又、固体誘電体160、161が下部電極140、141に装着されている。

【0071】各種の処理用ガス190、191は、隣接した放電プラズマ処理装置120、121の対向電極（即ち、130/140、131/141）間毎に大気圧近傍の圧力で、目的に応じて、任意の種類が選択されて導入され、各電極に上述の条件によるパルス化された電界が印加されて、処理用ガスの種類に応じた放電プラズマが発生させられ、これに上部電極130、131に密着させられた基材112が密着させられて、各種の薄膜が基材112の上に堆積され、表面処理品113が形成される。

【0072】各放電プラズマ処理装置120、121には、隣接して加熱・冷却装置182、183が設けられ、基材112を所望の温度にできるようにしている。

【0073】放電プラズマ処理装置120、121は図示しないシール機構によりシールされており、シール機構152、153、154、155によりシールされており、真空ポンプPにより放電プラズマ処理装置120、121内を略真空状態に減圧状態にした後処理用ガス190、191を供給する。

【0074】尚、本発明に於いて、図3、図5に示すように、高圧パルス電源部10、11、110、111は

12

各放電プラズマ装置の個々に独立した電源を使用しているが、本発明の方法に於ける放電プラズマを発生する条件を満足する限り、電源を共通に使用しても構わない。

【0075】また、図3、図5において放電プラズマ処理装置20、21、120、121のみ減圧にし、処理ガスで置換する例を示したが、巻出ロール80、180、引取ロール81、181、加熱・冷却装置82、83、182、183全てを減圧にし、処理ガスで置換してもよい。

【0076】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、以下の実施例では、高電圧パルス電源10、11として（ハイデン研究所社製、半導体素子：IXYS社製、型番IXBH40N160-627Gを使用）を用いた。

【0077】実施例1

図3に示した装置に於いて、処理用ガス供給部50～55として、図4に示したスリット状のガス吹き出し口を有するものを用い、表面処理品の製造装置とした。

尚、放電プラズマ処理装置の上部電極30、31、下部電極40、41は、共に、幅350×長さ150mmのサイズで、両電極の対向面に固体誘電体60～63として、肉厚1.5mmの酸化アルミニウムを溶射法でコーティングしたものを使用した。

【0078】基材12は、厚み50μm、幅300mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーT50」、以下「PETフィルム」という）を使用し、上部電極30、31の固体誘電体60、61に密着させて使用した。

【0079】上記の表面処理品の製造装置に、基材12のPETフィルムを巻出ロール80、巻取ロール81を介して、10kgf/m<sup>2</sup>の引張応力をかけながら、走行速度0.5m/minで、各放電プラズマ処理装置20、21に導入し、真空ポンプPで放電プラズマ処理装置20、21内をそれぞれ10Torrにした後、表1に示した諸条件（電界強度、周波数、放電電流密度）で、放電プラズマで励起した処理用ガスをPETフィルムの片面に接触させて、表面処理品を製造した。尚、他の条件は、パルス電圧波形が図1に示す波形（A）、立ち上がり時間5μs、パルス幅70μsとした。

【0080】

【表1】

プラズマ処理装置	20	21
電界強度(kV/cm)	25	30
周波数(kHz)	3	4
放電電流密度(mA/cm <sup>2</sup> )	2	3

【0081】また、処理用ガスは、処理用ガス供給部5

(8)

特開平11-241165

13

0～55から各電極間に、それぞれ、総流量15SLMで導入し、処理用ガス供給部50～52には0.5体積%のテトライソプロポキシシタネートを含むアルゴンガス、処理用ガス供給部53～55には0.5体積%のテトラエトキシシランと2体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを使用して、PETフィルムへの膜厚順に第1層には酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の薄膜、第2層には、酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )の薄膜を積層して、PETフィルムの2層表面処理品13を製造した。

【0082】(比較例) 基材12を、上部電極30、31の固体誘電体60、61に密着させないこと以外は実施例1と同様にしてPETフィルムの2層表面処理品を製造した。基材12の表面にも薄膜が形成されていた。

#### 【0083】表面処理品の評価

(薄膜の評価) 実施例1、比較例で得られた表面処理品の各薄膜の屈折率、及び、膜厚をエリプソメーター(澤尻光学工業所社製、型式「BVA-36VW」)を用いて測定した。なお、比較例で得られた表面処理品の薄膜は基材両面に形成された膜の合計の厚みを記した。更に、上記PETの2層表面処理品を任意にA4版に切断し、光干渉式自動膜厚測定装置(ナノメトリックスジャパン社製、型式「M-5100」)を用いて5mm間隔に各薄膜の膜厚均一性を測定した。

【0084】(表面処理品の反射率) 実施例1、比較例で得られた表面処理品の反射率を分光光度計(日立製作所社製、型式「U-3000」)で測定し、可視光線平均(波長400～700nm)反射率をもとめた。以上の結果を表2に纏めて示した。

【0085】

【表2】

		実施例1	比較例	PET 764A
屈折率	$\text{TiO}_2$ 膜	2.13	2.13	—
	$\text{SiO}_2$ 膜	1.44	1.44	
膜厚 (nm)	$\text{TiO}_2$ 膜	95	199	—
	$\text{SiO}_2$ 膜	128	27	
膜厚均一性 (%)	$\text{TiO}_2$ 膜	±3	±15	—
	$\text{SiO}_2$ 膜	±3	±15	
反射率 (%)		0.2	2.0	7

14

表2からわかるように比較例で得られた表面処理品は基材走行中のばたつきが影響して膜厚の均一性が低下している。

#### 【0086】実施例2～9

【0087】上記の表面処理品の製造装置の上部電極30の長さを表3に示した通り、下部電極40、41の長さを150mmとし、袖圧ポンプPで放電プラズマ処理装置20、21内をそれぞれ0.1 Torr にした後、放電プラズマ処理装置20に760 Torr になるまで表3に示したガスを導入し、その後980 SCCMで同ガスを導入した。そして表3に示した諸条件(電界強度、周波数)で、放電プラズマで励起した処理用ガスをPETフィルムの片面に接触させた。尚、他の条件は、パルス電圧波形が図1に示す波形(A)、立ち上がり時間5 $\mu\text{s}$ 、パルス幅50 $\mu\text{s}$ とした。一方で、放電プラズマ処理装置21内に6フッ化プロピレン20 SCCM、アルゴンガス980 SCCMで導入し、電界強度、周波数8 kHz、パルス電圧波形が図1に示す波形(A)、立ち上がり時間5 $\mu\text{s}$ 、パルス幅50 $\mu\text{s}$ の条件下で、放電プラズマで励起した処理用ガスをPETフィルムの片面に接触させた。そして基材12のPETフィルムを巻出ロール80、巻取ロール81を介して、走行速度0.45 m/minでプラズマ処理し、表面処理品13を得た。なお、放電プラズマ処理装置20内における実質的な処理時間を表3に併せて示した。

#### 【0088】表面処理品の評価

実施例2～9で得られた表面処理品を40℃、95%RHの雰囲気中に1000時間曝した後、以下の試験に供した。

【0089】(テープ剥離試験) JIS K5400に準拠して落盤目試験を行い、100ブロックの内、剥離していないブロック数を計測した。

【0090】(残留炭素量) テープ剥離面に残留した炭素量をESCAで分析し、検出した炭素量を示した。なお、炭素量は多いほど、界面密着性が低くなる。

【0091】(クラックの発生) 薄膜層を目視で観察し、クラックの発生の有無を調べた。以上の結果を表3に纏めて示した。

【0092】

【表3】

(9)

特開平11-241165

15

16

実施例	2	3	4	5	6	7	8	9
上部電極30長さ(mm)	90	45	45	90	45	7.5	45	-
ガス種類	Ar	Ar	N <sub>2</sub>	Ar	Ar	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	-
印加電圧(kV)	1.7	1.5	8.0	0.2	1.0	8.0	12.0	-
周波数(kHz)	4	2	2	4	9	2	9	-
放電時間(sec)	12	6	6	12	6	1	6	-
チープ斜離試験	100	100	100	90	80	73	90	70
残存炭素量(atm%)	0	2	3	8	12	30	10	35
クラックの発生	無	無	無	無	有	有	有	有

【0093】実施例2～4と実施例5～9を比較すると明確なように、特定の条件で予めプラズマ処理を行うことにより、基材と薄膜層の密着性は高くなり、クラックの発生も無くなることが分かる。

【0094】

【発明の効果】本発明の表面処理品の製造方法は、上述のように構成されているので、大気圧近傍の圧力下で、基材の片面に連続的に製膜でき、且つ、膜厚及び膜質の均一性に優れた表面処理品を製造することができる。従って、本発明の方法を用いて、反射防止膜、光透過透過膜、赤外線反射膜、帯電防止膜、電磁波シールド膜、半導体デバイス材料など各種機能膜の製造に利用できる。

【0095】又、本発明の積層膜の連続製造装置は、従来の様に、減圧系にする必要がないので、大型の排気装置が不要であり、原料や製品の搬入・搬出が容易となるので、生産操作性、生産設備の経済性の点から、極めて有用である。

【0096】さらに、基材又は少なくとも1層の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理することにより、新たに製膜する薄膜との密着性が向上する。

\*【図面の簡単な説明】

【図1】パルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】パルス継続時間の説明図である。

【図3】本発明の表面処理品の製造方法に使用される装置の一例を示す模式図である。

【図4】処理用ガス供給部の一例を示し、(A)はその断面図、(B)はそのA-A断面図である。パルス電界を発生させる電源の等価回路図である。

【図5】本発明の表面処理品の製造方法に使用される装置の別の例を示す模式図である。

【符号の説明】

10、11、110、111 高電圧パルス電源部

12 基材

13 表面処理品

20、21、120、121 放電プラズマ処理装置

30、31、130、131 上部電極

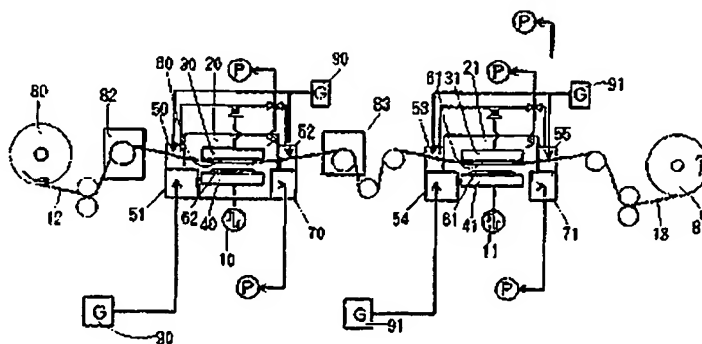
40、41、140、141 下部電極

50～55、150、151 処理用ガス供給部

60～63、160、161 固体誘電体

\* 90、91、190、191 処理用ガス

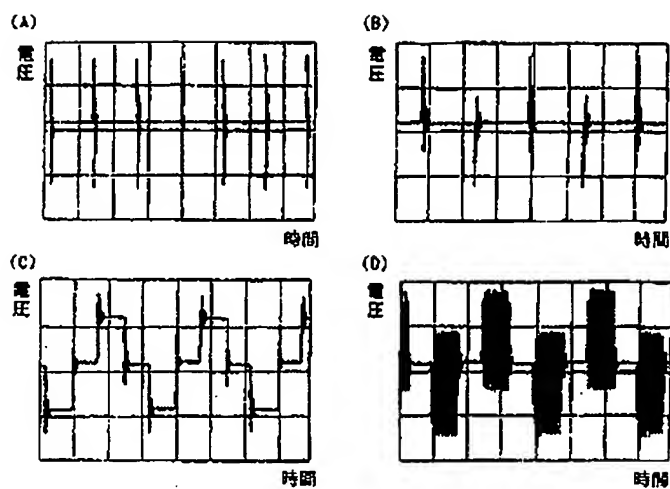
【図3】



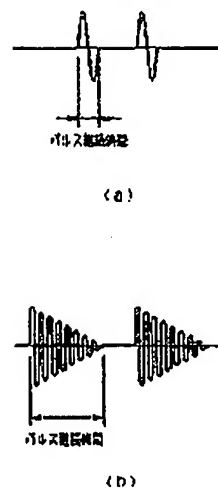
(10)

特開平11-241165

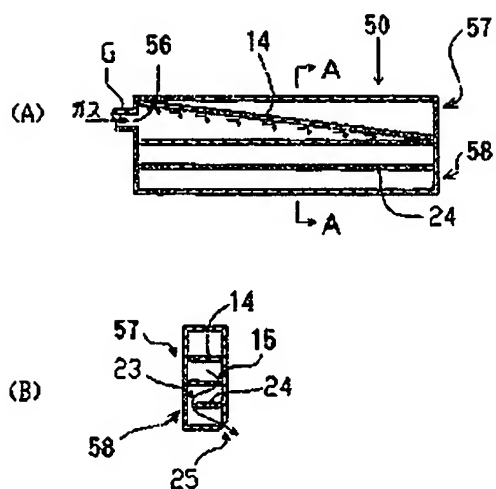
【図1】



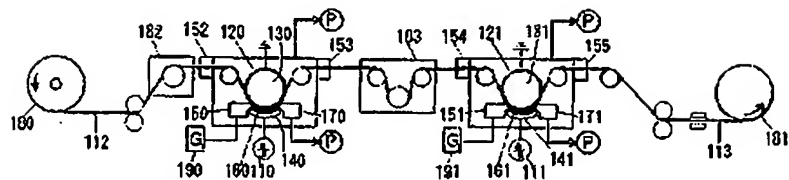
【図2】



【図4】



【図5】



(11)

特開平11-241165

フロントページの続き

(51)Int.Cl.°	識別記号	F I	
C 2 3 C 16/54		C 2 3 C 16/54	
// C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00	3 0 6